

US 2003/0131423



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 101 09 806 A 1

51 Int.-Cl. 7:
A 61 K 7/13

21 Aktenzeichen: 101 09 806.5
22 Anmeldetag: 1. 3. 2001
43 Offenlegungstag: 5. 9. 2002

DE 101 09 806 A 1

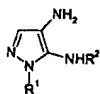
71 Anmelder:
Wella AG, 64295 Darmstadt, DE

72 Erfinder:
Javet, Manuela, Dr., Marly, CH; Dousse, Christel,
Courtepin, CH; Le Cruer, Dominique, Marly, CH

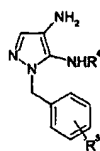
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Diaminopyrazol-Derivate und Pyrazolon-Derivate enthaltende Oxidationshaarfärbemittel

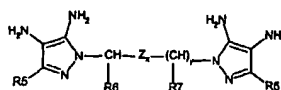
57 Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es (a) mindestens ein 4,5-Diaminopyrazol-Derivat der Formel (I), (II) oder (III) oder dessen Salz mit organischen oder anorganischen Säuren,



(I)



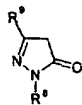
(II)



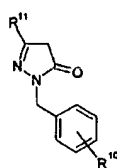
(III)

sowie

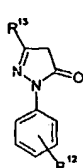
(b) mindestens ein Pyrazol-5-on-Derivat der allgemeinen Formel (IV), (V) oder (VI), oder dessen Salz mit organischen oder anorganischen Säuren,



(IV)



(V)



(VI)

enthält.

DE 101 09 806 A 1

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren, welche als Entwicklersubstanz bestimmte Diaminopyrazolderivate und als Kupplersubstanz bestimmte Pyrazolon-Derivate enthalten.

5 [0002] Haarfärbemittel werden je nach zu färbender Ausgangshaarfarbe und gewünschtem Endresultat hauptsächlich in den Bereich der Oxidationsfärbemittel und den Bereich der nicht-oxidativen Tönungen unterteilt. Oxidative Haarfarben haben heutzutage eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion von bestimmten Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels.

10 [0003] Als Entwicklersubstanzen werden insbesondere 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol und 1,4-Diaminobenzol eingesetzt. Häufig eingesetzte Kupplerverbindungen sind: Resorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 4-Chlorresorcin und Derivate des m-Phenylendiamin.

[0004] Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare eingesetzt werden, müssen zahlreiche Anforderungen erfüllen. So müssen sie physiologisch verträglich sein und Färbungen in der jeweils gewünschten Intensität liefern. Ausserdem sollen die Haarfärbungen möglichst Beständig gegen die Einwirkung von Licht, Dauerwellmitteln und Säuren sowie Reibung sein und unter normalen Bedingungen mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben.

15 [0005] Ein oxidatives Färbesystem muss sowohl im Naturtonbereich als auch im Modetonbereich eine breite Palette verschiedener Farbnuancen ermöglichen. Das bedeutet, dass zum einen gelbe, rote und blaue Farbstoffe für den Modetonbereich und ausserdem blonde, braune und schwarze Farbstoffe für den Naturtonbereich zur Verfügung stehen. Die Naturtöne können aber auch gegebenenfalls aus verschiedenen Farbstoffen, die Gelb, Rot und Blau ergeben, gemischt werden.

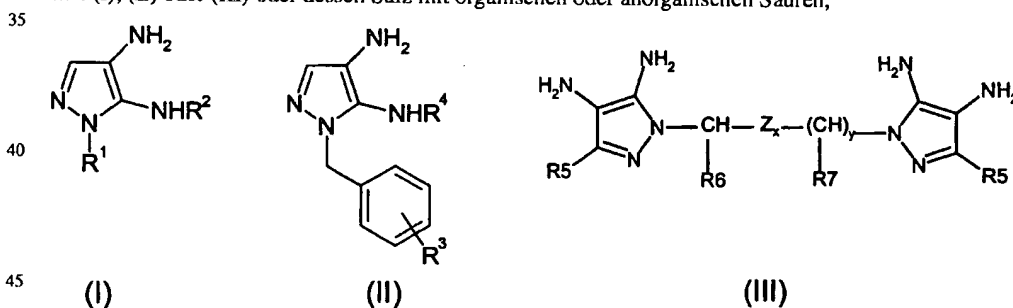
20 [0006] Als Entwicklersubstanzen im Modetonbereich haben sich in neuerer Zeit physiologisch gut verträgliche 4,5-Diaminopyrazol-Derivate durchgesetzt, die mit verschiedenen Kupplerverbindungen sehr intensive rote, violette und blaue Farbtöne ergeben. Derartige Pyrazole enthaltende Oxidationsfärbemittel werden beispielsweise in der DE-OS 42 34 885, DE-OS 42 34 887, DE-PS 197 30 412, EP-OS 0 375 977 und EP-OS 0 740 931 beschrieben.

25 [0007] Farbnuancen im Gelb- und Orangebereich sind mit den vorstehend genannten Pyrazolderivaten jedoch bisher nicht beschrieben.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein für den gelben und orangen Farbbereich geeignetes Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-System zur Verfügung zu stellen, welches als Entwicklersubstanz bestimmte Diaminopyrazolderivate enthält.

30 [0009] Es wurde nunmehr gefunden, dass diese Aufgabe durch den Einsatz von bestimmten Pyrazolon-Derivaten als Kupplersubstanz gelöst werden kann.

[0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern – insbesondere Haaren –, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es (a) mindestens ein 4,5-Diaminopyrazol-Derivat der Formel (I), (II) oder (III) oder dessen Salz mit organischen oder anorganischen Säuren,



50 worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigten C₁-C₆-Alkylrest, einen (gegebenenfalls substituierten) Phenylrest oder einen geradkettigen oder verzweigten C₂-C₄-Hydroxyalkylrest darstellen;

R₃ ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine geradkettige oder verzweigte C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine geradkettige oder verzweigte C₁-C₄-Alkoxygruppe ist und R₄ Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine geradkettige oder verzweigte C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe darstellt;

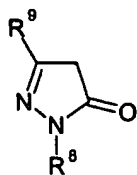
55 R₅ Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₁-C₄-Aminoalkylgruppe, eine C₁-C₈-Alkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₈)-alkylaminogruppe, eine C₁-C₄-Alkylamino-(C₁-C₄)-alkylgruppe oder eine Di(C₁-C₄)-alkylamino-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Heteroarylgruppe darstellt;

60 R₆ und R₇ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Heteroarylgruppe, einer Carbonsäuregruppe, eine Carbonsäureestergruppe, eine unsubstituierte oder substituierte Carbonsäureamidgruppe, eine Hydroxygruppe oder eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe darstellen, oder aber R₂ und R₃ gemeinsam eine (gegebenenfalls substituierte) C₁-C₆-Alkylengruppe bilden;

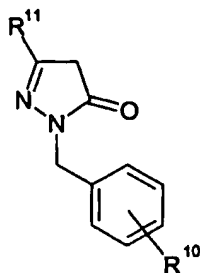
65 Z gleich einem, gegebenenfalls durch ein Heteroatom (beispielsweise ein Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefel-Atom) unterbrochenen C₁-C₁₀-Alkyl-Diradikal, einem, gegebenenfalls ein- oder zweifach benzokondensierten und/oder mit einer Hydroxygruppe oder (C₁-C₆)-Alkylgruppe substituierten, aromatischen oder heteroaromatischen Diradikal, oder einem Diradikal der Formel -Ar(Alk)_n-Ar- ist, wobei gilt Ar gleich einem (gegebenenfalls substituierten) Arylenrest oder Heteroarylenrest (insbesondere Phenylenrest oder Pyridylenrest), Alk gleich einer -CH₂-Gruppe und n gleich einer ganzen Zahl von 0 bis 6; und

x und y unabhängig voneinander jeweils gleich 0 oder 1 sind;

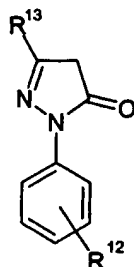
sowie (b) mindestens ein Pyrazol-5-on-Derivat der allgemeinen Formel (IV), (V) oder (VI), insbesondere (IV) oder (VI), oder dessen Salz mit organischen oder anorganischen Säuren,



(IV)



(V)



(VI)

wobei

R⁸ gleich einer geradkettigen oder verzweigten C₁-C₄-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C₁-C₄-Alkoxygruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C₁-C₄-Alkoxy-(C₁-C₄)alkylgruppe oder einer geradkettigen oder verzweigten C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe ist; und

die Reste R⁹ bis R¹³ unabhängig voneinander jeweils gleich Wasserstoff, einer geradkettigen oder verzweigten C₁-C₄-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Amino-
gruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C₁-C₄-Alkoxygruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C₁-C₄-Alkoxy-(C₁-C₄)alkylgruppe oder einer C₂-C₄-Hydroxyalkylaminogruppe sind; enthält.

[0011] Als bevorzugte 4,5-Diaminopyrazol-Derivate der Formel (I), (II) und (III) sind insbesondere zu nennen: 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(4'-methylbenzyl)-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(3'-methylbenzyl)-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(2'-methylbenzyl)-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-benzyl-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-ethyl-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-isopropyl-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-pentyl-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(4'-methoxybenzyl)-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(3'-methoxybenzyl)-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(2'-methoxybenzyl)-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(4'-chlorbenzyl)-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(3'-chlorbenzyl)-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(2'-chlorbenzyl)-1H-pyrazol; 4-Amino-5-methylamino-1-(4'-methoxybenzyl)-1H-pyrazol; 4-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-1-(4'-methoxybenzyl)-1H-pyrazol; Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-methan; 1,2-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-ethan; 1,3-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-propan; 1,3-Bis-(4,5-diamino-3-phenyl-pyrazol-1-yl)-propan; 2,3-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-propan-1-ol; N-Benzyl-2,3-bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-propionamid; 1,3-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-cyclohexan; 1,4-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-benzol; 1,4-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-2,5-dimethoxybenzol; 1,3-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-benzol; 1,2-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-4-methyl-phenol; 1,2-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-benzol; 1,2-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-4,5-dimethoxybenzol; 2,3-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-naphthalin; 2,3-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-anthracen; 9,10-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-anthracen; 4,4'-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-biphenyl; 1,2-Bis-[4-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-phenyl]-ethan; 2,5-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-furan; 2,5-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-thiophen; 2,8-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-dibenzothiophen; 4,4'-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-[2,2']bipyridyl und 1,2-Bis-[6-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-pyridin-2-yl]-ethan oder deren Salze mit organischen oder anorganischen Säuren.

[0012] Als bevorzugte Pyrazolon-Derivate der Formeln (IV), (V) und (VI) sind insbesondere zu nennen: 3-Amino-1-phenyl-pyrazol-5-on, 3-Methyl-1-phenyl-pyrazol-5-on, 1,3-Dimethyl-pyrazol-5-on, 3-Methyl-1-(4-sulfonylphenyl)-pyrazol-5-on, 3-Methyl-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol-5-on und 1-Phenyl-pyrazol-5-on oder deren Salze mit organischen oder anorganischen Säuren.

[0013] Das 4,5-Diaminopyrazol der Formel (I), (II) oder (III) sowie das Pyrazolon-Derivat der Formeln (IV), (V) oder (VI) ist in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 6 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

[0014] Das erfindungsgemäße Mittel kann neben den oben genannten 4,5-Diaminopyrazol-Derivaten auch noch weitere Entwicklersubstanzen enthalten. Besonders geeignet hierfür sind 1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluylendiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diamino-benzol, 4-Phenyl-amino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)-(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidin, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol und 2-Amino-5-methyl-phenol oder deren Salze.

[0015] Außerdem kann die Farbstoffmasse neben den oben genannten 2-Pyrazolon-5-on-Derivaten auch weitere zur

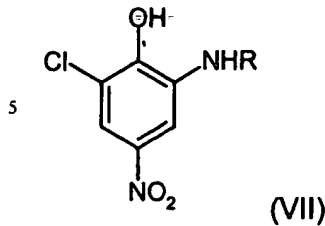
Bildung einer Oxidationsfarbe geeignete Kupplersubstanzen enthalten. Hierfür können aromatische m-Diamine, m-Aminophenole, Polyphenole oder Naphthole eingesetzt werden. Besonders geeignet sind N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1-(3-methoxypropoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxy-ethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)-amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 1,3-Dihydroxy-2,4-dimethyl-benzol, 3,4-Methylenedioxy-phenol, 3,4-Methylenedioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 4-Hydroxy-indol, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion, oder deren Salze.

[0016] Die vorgenannten zusätzlichen Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen sind in dem Färbemittel jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

[0017] Weiterhin kann das Färbemittel gegebenenfalls zusätzlich übliche direktziehende anionische, kationische, zwitterionische oder nichtionische Farbstoffe enthalten. Zu den bevorzugten anionischen Farbstoffen zählen beispielsweise: 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäuredinatriumsalz (CI 15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI 10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,s-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure) (CI 47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13, Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (CI 19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (CI 45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI 10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI 14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI 15510; Acid Orange No. 7), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]phenyl)-azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI 20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI 14720; Acid Red No. 14), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI 16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI 16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI 17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)-azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI 18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-dinatriumsalz (CI 45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanaminium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI 45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI 27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI 45380; Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI 45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI 45425; Acid Red No. 95), (2-Sulfophenyl)di[(4-ethyl(4-sulfophenyl)methyl)amino]-phenyl-carbenium-dinatriumsalz, betain (CI 42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)-phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-yl)carbenium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI 44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)-carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (2 : 1) (CI 42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)-carbenium-inneres Salz, Calciumsalz (2 : 1) (CI 42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-natriumsalz (CI 62045; Acid Blue No. 62), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI 73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)-amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylum-inneres Salz, mononatriumsalz (CI 45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI 60730; D&C Violett No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon (CI 10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI 20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3 : 2) (CI 15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI 14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalindisulfonsäure-tetanatriumsalz (CI 28440; Food Black No. 1) und 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure Natriumsalz

Chrom-Komplex (Acid Red No. 195). Zu den bevorzugten kationischen Farbstoffen zählen beispielsweise: 9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-chlorid (CI 51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethylamino)-naphthyl]carbenium-chlorid (CI 42595; Basic Blue No. 7), 3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (CI 52015; Basic Blue No. 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI 44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)-azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (CI 11154; Basic Blue No. 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI 56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethylamino)-phenyl][4-(methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI 42535; Basic Violet No. 1), Tris(4-amino-3-methylphenyl)-carbenium-chlorid (CI 42520; Basic Violet No. 2), Tris[4-(dimethylamino)-phenyl]-carbenium-chlorid (CI 42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino)dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäure-chlorid (CI 45170; Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI 42510; Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI 21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI 12250; Basic Brown No. 16), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI 12251; Basic Brown No. 17), 1-[(4-Amino-3-nitro-phenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI 12251; Basic Brown No. 17), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (CI 50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI 11055; Basic Red No. 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxy-phenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI 12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (CI 48055; Basic Yellow No. 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)-azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI 12719; Basic Yellow No. 57) und Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat (1 : 1) (CI 42040; Basic Green No. 1). Als geeignete nichtionische Farbstoffe (insbesondere zum besseren Farbausgleich und zur Erzeugung von speziellen Nuancen können beispielsweise genannt werden: 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitro-phenol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No. 9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15), 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 2-Ethylamino-4,6-dinitrophenol, 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitrophenol, 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxy-ethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-nitro-benzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 2-Chlor-6-methylamino-4-nitrophenol, 2-Chlor-6-[(2-hydroxyethyl)amino]-4-nitro-phenol, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl(2-hydroxyethyl)-amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-5-dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (CI 61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfo-phenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI 62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI 62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (CI 11210, Disperse Red No. 17), 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-hydroxy-ethyl)amino]-3-methylbenzol (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin, 2-[(4-(Acetylaminophenyl)-azo)-4-methylphenol (CI 11855; Disperse Yellow No. 3).

[0018] Aus der Gruppe der direktziehenden Farbstoffe besonders zu erwähnen sind 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Ethylamino-4,6-dinitrophenol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitrophenol sowie Farbstoffe der allgemeinen Formel (VII),



10 worin R Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Hydroxyethyl bedeutet.

[0019] Die direktziehenden Farbstoffe können in dem Färbemittel in einer Menge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, eingesetzt werden.

15 [0020] Selbstverständlich können die Farbstoffe, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise – sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen – in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

[0021] Die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Kombinationen der Verbindungen der Formeln (I) bis (III) und (IV) bis (VI) – sowie gegebenenfalls weiterer oxidativer Haarfarbstoffvorstufen und/oder direktziehender Farbstoffe – werden zur Färbung in einer geeigneten Farbträgermasse appliziert.

[0022] Darüber hinaus können in dem Färbemittel noch weitere übliche Zusatzstoffe, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Penetrationsmittel, Puffersysteme, Komplexbildner, Konservierungstoffe, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

25 [0023] Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrigalkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

30 [0024] Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

40 [0025] Das gebrauchsfertige erfindungsgemäße Haarfärbemittel wird durch Mischen der Farbträgermasse mit einem Oxidationsmittel unmittelbar vor der Anwendung hergestellt.

45 [0026] Als Oxidationsmittel kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 1- bis 12prozentigen, vorzugsweise einer 3- bis 6prozentigen, wässrigen Lösung, in Betracht. Das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel beträgt hierbei vorzugsweise etwa 5 : 1 bis 1 : 3, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 2. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Es ist prinzipiell auch möglich, zur Oxidation der Farbstoffe anstelle der vorgenannten Oxidationsmittel Luftsauerstoff zu verwenden.

50 [0027] Der pH-Wert des gebrauchsfertigen erfindungsgemäßen Haarfärbemittels stellt sich bei der Mischung der Farbträgermasse (deren pH-Wert etwa gleich 6 bis 11,5 ist) mit dem meist sauer eingestellten Oxidationsmittel (dessen pH-Wert etwa gleich 2 bis 6,5 ist) auf einen pH-Wert ein, der durch die Alkalimengen in der Farbträgermasse und die Säuremengen im Oxidationsmittel sowie durch das Mischungsverhältnis bestimmt wird. Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren und im gebrauchsfertigen Zustand einen pH-Wert von etwa 3 und 11, vorzugsweise etwa 5 bis 10, aufweisen. Die basische Einstellung erfolgt hierbei vorzugsweise mit Ammoniak, wobei jedoch auch organische Amine, zum Beispiel 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Tris(hydroxymethyl)amino-methan, Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Wert-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure, Milchsäure, Ascorbinsäure, Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

60 [0028] Anschließend trägt man eine für die Haarfärbbehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf und läßt das Gemisch bei etwa 15 bis 50 Grad Celsius, vorzugsweise 30 bis 40 Grad Celsius, etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

65 [0029] Das die erfindungsgemäße Kombination aus 4,5-Diaminopyrazolen der Formel (I), (II) oder (III) und Pyrazolon-Derivaten der Formel (IV), (V) oder (VI) enthaltende Färbemittel ermöglicht gelbe bis orangefarbene Haarfärbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbtintensität und Leuchtkraft aus.

[0030] Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1.1 bis 1.7

Haarfärbemittel

4,5-Diaminopyrazol-Derivat der Formel (I) oder (II)	Mengenangaben in Tabelle 1	10
Pyrazol-5-on-Derivat der Formel (IV) oder (VI)	Mengenangaben in Tabelle 1	
Natriumhydroxyd (10%ige wässrige Lösung)	0,74 g	
Natriumsulfit	0,40 g	
Ascorbinsäure	0,30 g	
Dinatrium-ethylendiaminotetraacetat	0,30 g	15
Laurylethersulfat (28%ige wässrige Lösung)	10,00 g	
Ethanol	8,00 g	
Ammoniak (25%ige wässrige Lösung)	9,20 g	
Wasser, vollentsalzt	ad 100,00 g	20

[0031] 5 g der vorstehenden Farbträgermasse werden mit 5 g einer 6%igen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Das erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel wird auf Haarsträhnen aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 20 Minuten bei 40°C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

[0032] Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1:

Nr.	Entwickler-/Kupplerkombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte der Haarsträhnen		
			L	a	b
1.1	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-1H- pyrazol sulfat: 2,30 g;	warmes	Vor dem Färben: +83,30; -0,48; +10,40		
	3-Methyl-1-phenyl-pyrazol-5-on:	gelb	Nach dem Färben: +59,16; +30,14; +51,54		
	1,74 g				
1.2	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-1H- pyrazol sulfat: 2,30 g;		Vor dem Färben: +83,30; -0,48; +10,40		
	3-Amino-1-phenyl-pyrazol-5-on:	gelb	Nach dem Färben: +60,94; +19,56; +48,59		
	1,74 g				

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler-/Kupplerkombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte der Haarsträhnen		
			L	a	b
1.3	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-1H-pyrazol sulfat: 2,30 g;		Vor dem Färben: +83,30;	-0,48;	+10,40
	3-Methyl-1-(4-sulfophenyl)-pyrazol-5-on: 2,54 g	gelb-orange	Nach dem Färben: +51,54;	+34,11;	+37,34
1.4	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-1H-pyrazol sulfat: 2,30 g;		Vor dem Färben: +83,30;	-0,48;	+10,40
	1,3-Dimethyl-pyrazol-5-on: 1,12 g	gelb-orange	Nach dem Färben: +58,29;	+30,96;	+45,53

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler-/Kupplerkombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte der Haarsträhnen		
			L	a	b
1.5	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-1H- pyrazol sulfat: 2,30 g;	gelb- orange	Vor dem Färben:	+83,30;	-0,48; +10,40
	3-Methyl-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol- 5-on: 1,42 g		Nach dem Färben:	+57,93; +29,73;	+37,86
1.6	4,5-Diamino-1-(4'-methylbenzyl)-1H- pyrazol sulfat: 2,41 g;	orange	Vor dem Färben:	+83,30;	-0,48; +10,40
	3-Methyl-1-phenyl-pyrazol-5-on: 1,74 g		Nach dem Färben:	+56,25; +33,04;	+51,02

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler-/Kupplerkombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte der Haarsträhnen		
			L	a	b
1.7	<u>Entwickler:</u> 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-1H- pyrazol sulfat: 2,30 g;	braun	Vor dem Färben: +83,30; -0,48; +10,40		
			Nach dem Färben: +27,91; +22,30; +8,29		
	<u>Kuppler:</u> 3-Amino-1-phenyl-pyrazol-5-on: 1,31 g N-(3-(Dimethylamino)phenyl)- harnstoff: 0,42 4-Amino-2-hydroxy-toluol: 0,008 g				

Beispiel 2.1 bis 2.6

Haarfärbemittel

Verbrücktes Diaminopyrazol-Derivat der Formel (III)
Pyrazol-5-on-Derivat der Formel (IV) oder (VI)
Natriumhydroxyd (10%ige wässrige Lösung)
Natriumsulfit
Ascorbinsäure
Dinatrium-ethylendiaminotetraacetat

Mengenangaben in Tabelle 1
Mengenangaben in Tabelle 1
0,74 g
0,40 g
0,30 g
0,30 g

DE 101 09 806 A 1

Laurylethersulfat (28%ige wässrige Lösung)	10,00 g
Ethanol	8,00 g
Ammoniak (25%ige wässrige Lösung)	9,20 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,00 g

5

[0033] 5 g der vorstehenden Farbträgermasse werden mit 5 g einer 6%igen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Das erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel wird auf Haarsträhnen aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 20 Minuten bei 40°C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

10 [0034] Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt:

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1:

Nr.	Entwickler-/Kupplerkombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte der Haarsträhnen		
			L	a	b
2.1	1,4-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl- methyl)-benzol: 4,28 g; 3-Methyl-1-phenyl-pyrazol-5-on: 1,74 g		Vor dem Färben:	+83,30;	-0,48; +10,40
		warmes	Nach dem Färben:	+57,05; +31,30;	+50,43
		gelb	Waschtest: Farbergebnis nach 5h in deminerali-		
			siertern Wasser:	+ 50,14; +31,87;	+45,53
2.2	1,4-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl- methyl)-benzol: 4,28 g; 3-Amino-1-phenyl-pyrazol-5-on: 1,75 g		Vor dem Färben:	+83,30;	-0,48; +10,40
		gelb	Nach dem Färben:	+63,78; +15,33;	+53,29
			Waschtest: Farbergebnis nach 5h in deminerali-		
			siertern Wasser:	+51,56; +23,09;	+44,59

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler-/Kupplerkombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte der Haarsträhnen		
			L	a	b
2.3	1,2-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)- ethan: 3,52 g; 3-Methyl-1-phenyl-pyrazol-5-on: 1,74 g	braungelb	Vor dem Färben: +83,30; -0,48; +10,40		
			Nach dem Färben: +54,04; +12,46; +36,56		
			Waschtest: Farbergebnis nach 5h in deminerali-		
			siertem Wasser: 45,86; +15,44; +32,04		
2.4	1,2-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)- ethan: 3,52 g; 3-Amino-1-phenyl-pyrazol-5-on: 1,75 g	grüngelb	Vor dem Färben: +83,30; -0,48; +10,40		
			Nach dem Färben: +62,35; +10,76; +37,69		
			Waschtest: Farbergebnis nach 5h in deminerali-		
			siertem Wasser: 46,14; +8,65; +31,24		

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler-/Kupplerkombination	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte der Haarsträhnen L a b
2.5	1,4-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)- methyl)-benzol: 4,28 g;	warmes	Vor dem Färben: +83,30; -0,48; +10,40
	1,3-Dimethyl-pyrazol-5-on: 1,12 g	gelb	Nach dem Färben: +50,76; +32,70; +45,70
			Waschtest: Farbergebnis nach 5h in deminerali- siertem Wasser: 43,77; +32,41; +35,82
2.6	1,2-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)- ethan: 3,52 g;	mittel-	Vor dem Färben: +83,30; -0,48; +10,40
	1,3-Dimethyl-pyrazol-5-on: 1,12 g	blond	Nach dem Färben: +47,91; +12,25; +29,50
			Waschtest: Farbergebnis nach 5h in deminerali- siertem Wasser: 40,04; +12,68; +20,85

[0035] Die in den vorliegenden Beispielen angegebenen L*a*b*-Farbmesswerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt.

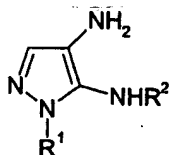
[0036] Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

[0037] Alle Prozentangaben in der vorliegenden Anmeldung stellen, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsprozente dar.

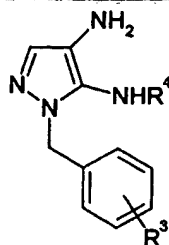
Patentansprüche

1. Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, **dadurch gekennzeichnet**, dass es (a) mindestens ein 4,5-Dia-

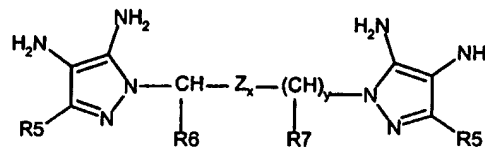
minopyrazol-Derivat der Formel (I), (II) oder (III) oder dessen Salz mit organischen oder anorganischen Säuren,



(I)



(II)



(III)

15 worin R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigten C₁-C₆-Alkylrest, einen (gegebenenfalls substituierten) Phenylrest oder einen geradkettigen oder verzweigten C₂-C₄-Hydroxyalkylrest darstellen;

20 R3 ein Halogenatom, eine geradkettige oder verzweigte C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine geradkettige oder verzweigte C₁-C₄-Alkoxygruppe ist und R4 Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine geradkettige oder verzweigte C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe darstellt;

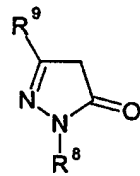
R5 Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₁-C₄-Aminoalkylgruppe, eine C₁-C₈-Alkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₈)-alkylaminogruppe, eine C₁-C₄-Alkylamino-(C₁-C₄)-alkylgruppe oder eine Di(C₁-C₄)-alkylamino-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Heteroarylgruppe darstellt;

25 R6 und R7 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Heteroarylgruppe, einer Carbonsäuregruppe, eine Carbonsäureestergruppe, eine unsubstituierte oder substituierte Carbonsäureamidgruppe, eine Hydroxygruppe oder eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe darstellen, oder aber R2 und R3 gemeinsam eine (gegebenenfalls substituierte) C₁-C₆-Alkylengruppe bilden;

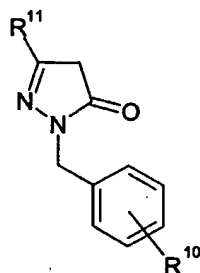
30 Z gleich einem, gegebenenfalls durch ein Heteroatom unterbrochenen C₁-C₁₀-Alkyl-Diradikal, einem, gegebenenfalls ein- oder zweifach benzokondensierten und/oder mit einer Hydroxygruppe oder (C₁-C₆)-Alkylgruppe substituierten, aromatischen oder heteroaromatischen Diradikal, oder einem Diradikal der Formel -Ar-(Alk)_n-Ar- ist, wobei gilt Ar gleich einem (gegebenenfalls substituierten) Arylenrest oder Heteroarylenrest, Alk gleich einer -CH₂-Gruppe und n gleich einer ganzen Zahl von 0 bis 6; und

x und y unabhängig voneinander jeweils gleich 0 oder 1 sind;

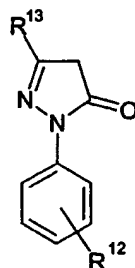
35 sowie (b) mindestens ein Pyrazol-5-on-Derivat der allgemeinen Formel (IV), (V) oder (VI), insbesondere (IV) oder (VI), oder dessen Salz mit organischen oder anorganischen Säuren,



(IV)



(V)



(VI)

wobei

55 R8 gleich einer geradkettigen oder verzweigten C₁-C₄-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C₁-C₄-Alkoxygruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C₁-C₄-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkylgruppe oder einer geradkettigen oder verzweigten C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe ist; und

60 die Reste R9 bis R13 unabhängig voneinander jeweils gleich Wasserstoff, einer geradkettigen oder verzweigten C₁-C₄-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Aminogruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C₁-C₄-Alkoxygruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C₁-C₄-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkylgruppe oder einer C₂-C₄-Hydroxyalkylaminogruppe sind; enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das 4,5-Diaminopyrazol-Derivat der Formel (I), (II) oder (III) ausgewählt ist aus 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(4'-methylbenzyl)-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(3'-methylbenzyl)-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(2'-methylbenzyl)-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-benzyl-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-ethyl-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-isopropyl-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-pentyl-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(4'-methoxy-benzyl)-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(3'-methoxy-benzyl)-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(2'-methoxy-benzyl)-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(4'-chlorbenzyl)-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(3'-chlorbenzyl)-1H-pyrazol; 4,5-Diamino-1-(2'-chlorben-

- zyl)-1H-pyrazol; 4-Amino-5-methylamino-1-(4'-methoxybenzyl)-1H-pyrazol; 4-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-1-(4'-methoxybenzyl)-1H-pyrazol; 4-Amino-5-methylamino-1-(2'-hydroxyethyl)-1H-pyrazol; Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-methan; 1,2-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-ethan; 1,3-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-propan; 1,3-Bis-(4,5-diamino-3-phenyl-pyrazol-1-yl)-propan; 2,3-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-propan-1-ol; N-Benzyl-2,3-bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-propionamid; 1,3-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-cyclohexan; 1,4-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-benzol; 1,4-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-2,5-dimethoxy-benzol; 1,3-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-benzol; 2,6-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-4-methyl-phenol; 1,2-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-benzol; 1,2-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-4,5-dimethoxy-benzol; 2,3-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-naphthalin; 2,3-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-anthracen; 9,10-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-anthracen, 4,4'-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-biphenyl; 1,2-Bis-[4-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-phenyl]-ethan; 2,5-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-furan; 2,5-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-thiophen; 2,8-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-dibenzothio-phen; 4,4'-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-[2,2']bipyridyl und 1,2-Bis-[6-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-pyridin-2-yl]-ethan oder deren Salzen mit organischen oder anorganischen Säuren.
3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Pyrazolon-Derivat der Formel (IV), (V) oder (VI) ausgewählt ist aus 3-Amino-1-phenyl-pyrazol-5-on, 3-Methyl-1-phenyl-pyrazol-5-on, 1,3-Dimethyl-pyrazol-5-on, 3-Methyl-1-(4-sulfphenyl)-pyrazol-5-on, 3-Methyl-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol-5-on und 1-Phenylpyrazol-5-on oder deren Salzen mit organischen oder anorganischen Säuren.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es das 4,5-Diaminopyrazol der Formel (I), (II) oder (III) und das Pyrazolon-Derivat der Formel (IV), (V) oder (VI) jeweils in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich zu den Farbstoffen der Formeln (I) bis (VI) weitere oxidative Farbstoffvorstufen (Entwicklersubstanzen und/oder Kupplersubstanzen) und/oder direktziehende Farbstoffe enthält.
6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es die zusätzlichen Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen jeweils in einer Menge von 0,01 bis 20 Gewichtsprozent enthält.
7. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es die direktziehenden Farbstoffe in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es vor der Anwendung mit dem Oxidationsmittel in einem Gewichtsverhältnis von 5 : 1 bis 1 : 3 vermischt wird.
9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das gebrauchsfertige Oxidationsfärbemittel einen pH-Wert von 3 bis 11 aufweist.

- Leerseite -